

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-263256

(43)Date of publication of application : 12.10.1993

(51)Int.Cl. C23C 16/52  
 C01B 13/11  
 C23C 16/40  
 H01L 21/316

(21)Application number : 04-093902

(71)Applicant : HITACHI ELECTRON ENG CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.1992

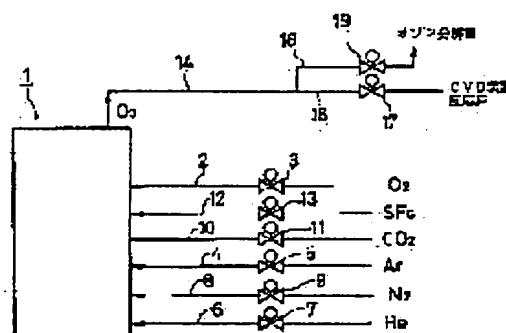
(72)Inventor : KUDO ATSUSHI

## (54) METHOD FOR CONTROLLING OZONE CONCENTRATION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To sharply change the concentration of ozone without varying at all the electrical load of an ozonizer.

CONSTITUTION: At least one kind of additive gas selected from the group of SF<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar and He is supplied to the ozonizer. At least one kind of additive gas selected from the group of N<sub>2</sub>, Ar and He is supplied in the case of increasing the ozone concentration, while at least one kind of additive gas selected from the group of SF<sub>6</sub> and CO<sub>2</sub> is supplied in the case of decreasing the ozone concentration.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



545595JP02(3843, TME7L  
21 4/1 5 F266)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-263256

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/52		7325-4K		
C 0 1 B 13/11	K	8516-4G		
C 2 3 C 16/40		7325-4K		
H 0 1 L 21/316	X	8518-4M		

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-93902

(22)出願日 平成4年(1992)3月19日

(71)出願人 000233480

日立電子エンジニアリング株式会社  
東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72)発明者 工藤 篤

東京都千代田区大手町二丁目6番2号 日  
立電子エンジニアリング株式会社内

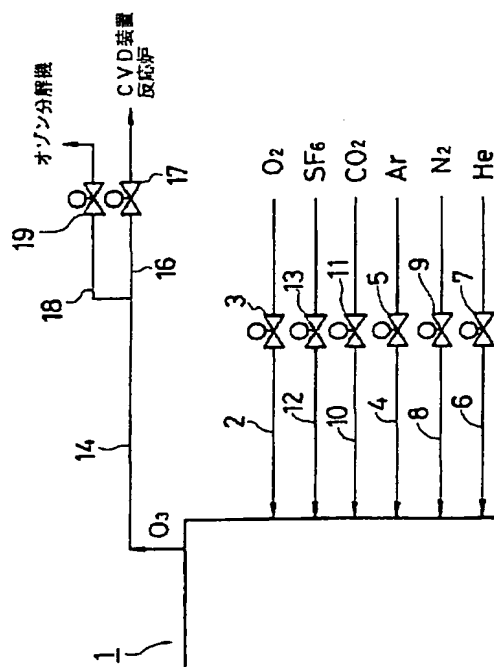
(74)代理人 弁理士 梶山 信是 (外1名)

(54)【発明の名称】 オゾン濃度制御方法

(57)【要約】

【目的】 オゾナイザーの電気的負荷を全く変動させることなく、オゾン濃度をシャープに変化させる。

【構成】 オゾナイザーに、SF<sub>6</sub>、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、ArおよびHeからなる群から選択される少なくとも一種類の添加ガス成分を供給する。オゾン濃度を高める場合は、N<sub>2</sub>、ArおよびHeからなる群から選択される少なくとも一種類の添加ガス成分を供給し、一方、オゾン濃度を低める場合は、SF<sub>6</sub>およびCO<sub>2</sub>からなる群から選択される少なくとも一種類の添加ガス成分を供給する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 常圧CVD装置にオゾンを供給するためのオゾナイザーに、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$ および $\text{He}$ からなる群から選択される少なくとも一種の添加ガス成分を供給することを特徴とするオゾン濃度制御方法。

【請求項2】 オゾン濃度を高める場合は、 $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$ および $\text{He}$ からなる群から選択される少なくとも一種の添加ガス成分を供給し、一方、オゾン濃度を低める場合は、 $\text{SF}_6$ および $\text{CO}_2$ からなる群から選択される少なくとも一種の添加ガス成分を供給する請求項1のオゾン濃度制御方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はオゾン濃度制御方法に関する。更に詳細には、本発明は常圧CVD装置で $\text{TEOS-O}_2$ を用いて $\text{SiO}_2$ 膜を成膜処理する際のオゾン濃度の制御方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 薄膜の形成方法として、半導体工業において一般に広く用いられているものの一つに、化学的気相成長法（CVD：Chemical Vapor Deposition）がある。CVDとは、ガス状物質を化学反応で固体物質にし、基板上に堆積することをいう。

【0003】 CVDの特徴は、成長しようとする薄膜の融点よりかなり低い堆積温度で種々の薄膜が得られること、および、成長した薄膜の純度が高く、 $\text{Si}$ や $\text{Si}$ 上の熱酸化膜上に成長した場合も電気的特性が安定であることで、広く半導体表面のパッシベーション膜として利用されている。

【0004】 CVDによる薄膜形成は、例えば約400℃～500℃程度に加熱したウエハに反応ガス（例えば、 $\text{SiH}_4$ 、 $+\text{O}_2$ ）を供給して行われる。上記の反応ガスは反応炉（ベルジャ）内のウエハに吹きつけられ、該ウエハの表面に $\text{SiO}_2$ の薄膜を形成する。

【0005】 常圧CVD装置における $\text{SiO}_2$ 膜の形成に使用されてきた $\text{SiH}_4$ （モノシラン）ガスは反応性が強く、常温で空気中の酸素と触れただけで爆発的に反応する。従って、モノシランガスを使用する場合、このガスが空气中に漏洩しないように十分に注意しなければならない。

【0006】 また、 $\text{SiH}_4$ を用いて成膜した $\text{SiO}_2$ 膜は層間絶縁膜として段差被覆性に劣ることが知られている。

【0007】 このため、最近では常圧CVD装置で $\text{SiO}_2$ 膜を形成するのに、 $\text{TEOS}$ （テトラエチルオキシシリケート）とオゾンが使用されるようになってきた。 $\text{TEOS}$ は液状であり、取り扱いが極めて安全である。

【0008】  $\text{SiO}_2$ 膜の形成に $\text{TEOS}$ と併用されるオゾンは、高周波発振機などのオゾナイザー中に酸素を

通すことにより発生している。常圧CVD装置に送入されるオゾン濃度によりウエハ上に形成される $\text{SiO}_2$ 膜の性質や特性は微妙な影響を受ける。例えば、オゾン濃度が高くなると $\text{SiO}_2$ 膜は過酸化状態になりがちである。一方、オゾン濃度が低い $\text{SiO}_2$ 膜は表面が滑らかであるが、デボレートが低くなる。

【0009】 オゾン濃度を瞬時に変化させることができれば、低オゾン・高オゾン生成膜を使い分けことができ、一層優れた特性を有する積層 $\text{SiO}_2$ 膜の形成が可能となる。

【0010】 しかし、高周波発振機タイプのオゾナイザーで瞬時にオゾンの濃度を変化させようとすると、印加電圧を変えることにより発振周波数を変えなければならず、このため発振源の電気的負荷が一時的に急激に増大する。それにも拘らず、オゾン濃度の変化は期待するほどシャープなプロファイルを示さない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、オゾナイザーの電気的負荷を全く変動させることなく、オゾン濃度をシャープに変化させることのできるオゾン濃度制御方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために、本発明では、常圧CVD装置にオゾンを供給するためのオゾナイザーに、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$ および $\text{He}$ からなる群から選択される少なくとも一種の添加ガス成分を供給することを特徴とするオゾン濃度制御方法を提供する。

【0013】 オゾン濃度を高める場合は、 $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$ および $\text{He}$ からなる群から選択される少なくとも一種の添加ガス成分を供給し、一方、オゾン濃度を低める場合は、 $\text{SF}_6$ および $\text{CO}_2$ からなる群から選択される少なくとも一種の添加ガス成分を供給する。

【0014】

【作用】 前記のように、本発明の方法によれば、酸素が連続的に供給されているオゾナイザーに、 $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$ および $\text{He}$ からなる群から選択される少なくとも一種の添加ガス成分を供給すれば、オゾン濃度を高めることができ、一方、 $\text{SF}_6$ および $\text{CO}_2$ からなる群から選択される少なくとも一種の添加ガス成分を供給すればオゾン濃度を低めることができる。このオゾン濃度変化は極めてシャープであり、オゾナイザーの発振源の電気的負荷およびオゾン生成原料である酸素ガスの供給量自体は全く変化させる必要がない。

【0015】

【実施例】 以下、図面を参照しながら本発明の方法について更に詳細に説明する。

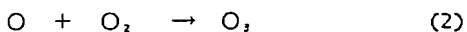
【0016】 図1は本発明のオゾン濃度制御方法を実施する際に使用されるオゾナイザー1の模式的構成図である。オゾナイザーのインレット側には、オゾン生成の原

料となる酸素ガス( $O_2$ )の送入パイプ2が接続されている。パイプの途中には酸素ガスの送入量をコントロールするためのマスフローコントローラ3が配設されている。インレット側には更に、アルゴン(Ar)ガスの送入パイプ4とマスフローコントローラ5、ヘリウム(He)ガスの送入パイプ6とマスフローコントローラ7、窒素( $N_2$ )ガスの送入パイプ8とマスフローコントローラ9、二酸化炭素( $CO_2$ )ガスの送入パイプ10とマスフローコントローラ11、および六フッ化硫黄( $SF_6$ )ガスの送入パイプ12とマスフローコントローラ13がそれぞれ設けられている。図示されていないが、これらのガス供給源からオゾナイザーまでの間に、ガス中の固形異物などを除去するためのフィルタ手段を設けることもできる。

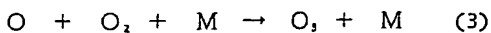
【0017】オゾナイザー1のアウトレット側には生成オゾンガスを送出するためのパイプ14が設けられている。このパイプ14は途中で、CVD装置(図示されていない)に向かうメインパイプ16と、不用オゾン进行分解処理するためのオゾン分解機(図示されていない)に向かうサブパイプ18に分枝されている。メインパイプ16およびサブパイプ18の途中にはマスフローコントローラ17および19がそれぞれ設けられている。

【0018】オゾナイザー自体は当業者に周知であり、ここで特に説明する必要はないであろう。オゾン进行発生させることができる装置ならば全て本発明において使用することができる。

【0019】オゾナイザー内におけるオゾン生成反応は次のような経過を辿るものと思われる。



オゾナイザー内に酸素以外の例えば、アルゴンガスなどを添加すると前記(2)式のオゾン生成反応は次のように表される。



(式中、Mは $SF_6$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$ 、ArおよびHeからなる群から選択される少なくとも一種の添加ガス成分である。)第3成分Mの添加によりオゾン濃度に変化する正確なメカニズムは未だ解明されていないので推測の域を出ないが、オゾナイザー内におけるオゾン生成反応において特に活性の高い活性酸素分子が存在し、これがオゾン生成に関与しているものと思われる。第3成分のMのうち、 $N_2$ 、ArおよびHeはこの活性酸素原子を賦活させ、一方、 $SF_6$ および $CO_2$ は失活させるものと思われる。これにより、オゾン生成量が変動し、結果的にCVD装置の反応炉に送入されるオゾン濃度を変

化させることができる。酸素ガスの賦活効果を1.0とした場合の各添加ガスの相対効果は次の通りである。

$SF_6 < CO_2 < O_2 < N_2 < Ar, He$

【0020】添加ガスの種類の選択はCVD装置本体のコントロールパネルにおいて制御することが好ましい。これにより、成膜作業中でも、任意に添加ガスを切り替え設定することができる。また、添加ガスの流入時間の設定も可能となる。言うまでもなく、オゾナイザーのアウトレット側またはCVD装置の反応炉内など適当な箇所10にオゾン濃度測定手段が配設され、この測定手段からのオゾン濃度信号は前記コントロールパネルに伝達され、添加ガス種の選択、添加量および/または流入時間などの制御に使用される。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば、オゾナイザーの発振源の電氣的負荷を殆ど変化させることなく、また、オゾナイザーに送入される酸素ガス量を変化させることなく、オゾン濃度を瞬時に変化させることができる。このように、オゾン濃度を適宜変化させながら成膜した $TEOS-O_3$ による $SiO_2$ 膜は耐クラック性が向上し、更に、段差被覆性も一段と向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法の実施に使用されるオゾナイザーの一例の模式的構成図である。

【符号の説明】

- 1 オゾナイザー
- 2 酸素ガス送入パイプ
- 3 酸素ガス送入マスフローコントローラ
- 4 アルゴンガス送入パイプ
- 5 アルゴンガス送入マスフローコントローラ
- 6 ヘリウムガス送入パイプ
- 7 ヘリウムガス送入マスフローコントローラ
- 8 窒素ガス送入パイプ
- 9 窒素ガス送入マスフローコントローラ
- 10 炭酸ガスガス送入パイプ
- 11 炭酸ガスガス送入マスフローコントローラ
- 12 六フッ化硫黄ガス送入パイプ
- 13 六フッ化硫黄ガス送入マスフローコントローラ
- 14 オゾンガス送出パイプ
- 16 メインパイプ
- 17 オゾンガス送出マスフローコントローラ
- 18 サブパイプ
- 19 不用オゾンガス送出マスフローコントローラ

【図1】

